

PRODUCING METHOD FOR CELLULOSE ESTER  
FILM

5       Laid open to public:       13 November 2001  
      Appl. No.               2000-137092  
      Filed:               10 May 2000  
      Applicant(s):       Konica Corp  
      Inventor(s):       S. Kurokawa and T. Tanaka

10       See the patent abstract attached hereto.

Partial translation

Page 2, left column, lines 1-12 with reference  
numerals added in the translation by reviewing the  
specification

15       [Claims]

      [Claim 1] A producing method of producing cellulose  
      ester film (1) with a solution casting film forming device  
      (2-5), the producing method of producing the cellulose  
      ester film characterized in that a web (1) on an endless  
20   metallic supporting body (3) which moves endlessly is dried  
      with a temperature difference in a condition of

$$55 > \{T(1,2)_{av} - T(3,4)_{av}\} > 5$$

      and then exfoliated, where the temperature difference  
      is between average heating temperature  $T(1,2)_{av}$  (°C) and  
25   average heating temperature  $T(3,4)_{av}$  (°C), the average  
      heating temperature  $T(1,2)_{av}$  (°C) is average of heating  
      temperature  $T_1$  from a side front of said metallic  
      supporting body by the upper side from a side in which a  
      die (2) is installed, and heating temperature  $T_2$  (°C) from  
30   the back thereto, and the average heating temperature  
       $T(3,4)_{av}$  (°C) is average of heating temperature  $T_3$  (°C)  
      from a back of said metallic supporting body by the lower  
      side, and heating temperature  $T_4$  (°C) from the side front  
      thereto.

35       Page 2, right column, lines 15-33 with reference

numerals added in the translation by reviewing the specification

[Claim 9] A producing method of producing cellulose ester film (1) with a solution casting film forming device (2-5) which has a roll carrying means (13, 16) in a region (10) from a releasing roll (4) to a tenter drier introduction port (9), the producing method of producing the cellulose ester film characterized in that a web (1) is passed through the region from the releasing roll to the tenter drier introduction port with an amount of residual solvents of 30-120 wt.%, and in the meantime, is carried by carrying means selected from a drum (16) and arch-arranged rolls (13) in contacting a field by the air side of the web having been dried on an endless metallic supporting body (3) which moves endlessly.

[Claim 10] A producing method of producing cellulose ester film (1) with a solution casting film forming device (2-5) which has a roll group carrying means (12), disposed in a region (10) from a releasing roll (4) to a tenter drier introduction port (9), including rolls (12) arranged alternately at a roll interval of 900 mm or less, and including three or more consecutively arranged groups each of which constitutes a couple of rolls, the producing method of producing the cellulose ester film characterized in that a web (1) is passed through the region from the releasing roll to the tenter drier introduction port with an amount of residual solvents of 30-120 wt.%, and in the meantime, is heated so that surface temperature of both ends of the web may become 50°C or more.

From page 2, right column, line 45 to page 3, left column, line 2 with reference numerals added in the translation by reviewing the specification

[Claim 14] A producing method of producing cellulose ester film (1) with a solution casting film forming device (2-5), the producing method of producing the cellulose ester film characterized in that a web (1) is passed through a region (10) from a releasing roll (4) to a tenter drier introduction port (9) with an amount of residual

solvents of 30-120 wt.%, and in the meantime, is provided with deposition of organic solvent having dissolution ability or swelling ability relative to cellulose ester to both ends of a field by the air side of the web having been  
5 dried on an endless metallic supporting body (3) which moves endlessly.

Page 9, right column, lines 23-29

As heating rolls, rolls such as nip rolls can be preferably contacted, the nip rolls having a small width  
10 for only two ends. Portions to be heated are within a range of 100 mm from ends of the web, preferably a range of 70 mm, and more preferably a range of 50 mm. Heating temperature can be 50°C or more, preferably 80°C or more, and more preferably 80-100°C.

15 Page 9, right column, lines 31-38

If the web is left to stand as it is after heating, curls are likely to occur again because of softness of ends of the web. It is preferable to cool only heated portions as soon as possible at the time of heating. It is possible  
20 to use cooling methods selectively without limits with possibility of cooling. Preferably a method of applying a flow of cooling gas, a method of contacting a cooling roll or the like can be used. A cooling temperature can be preferably lower than the heating temperature by at least  
25 10°C.

Page 10, right column, lines 27-31

In the tenter drier, the web was stretched at approximately 2 %, heated at 90-120°C. After this, the web is dried in a roll drying device at 100-130°C, cooled to  
30 25°C, to obtain cellulose triacetate film with a winding thickness of 80 µm. Results are indicated in Table 1.

Relation of claims 1 and 12 of the application to the document

The prior document has no portion suggesting the  
35 feature of modulus of longitudinal elasticity equal to or more than 450,000 Pa.

In the document, the cast film to be dried is cooled at temperature of which a disclosed lowest level is at

25°C. There is no suggestion of cooling the cast film to temperature equal to or lower than 0°C.

Relation of claim 13 of the application to the document

5 In the document, the cast film to be dried is cooled at temperature of which a disclosed lowest level is at 25°C. There is no suggestion of cooling the cast film to temperature equal to or lower than 0°C.

Also, the prior document has no portion suggesting the  
10 feature of a drying speed difference ( $dW/dt$ ) between the first surface and a second surface of the self-supporting cast film equal to or less than 0.05 kg solvent per kg of solid per second.

Relation of claim 14 of the application to the document

15 The prior document has no portion suggesting the feature of modulus of longitudinal elasticity equal to or more than 450,000 Pa.

The prior document has no portion suggesting the  
20 feature in that the first dope is cast in a range extending to have two lateral edge portions of the self-supporting cast film, the second to Nth dopes are cast in a range of a middle portion between the two lateral edge portions, the first dope having higher density than the second to Nth  
25 dopes, to provide the two lateral edge portions with considerably high modulus of longitudinal elasticity.

Relation of claim 15 of the application to the document

The prior document has no portion suggesting the  
30 feature in that a ratio A/B of thickness A to thickness B is in a range of 1-5, where the thickness A is thickness of two lateral edge portions of the self-supporting cast film, and the thickness B is thickness of a middle portion of the cast film disposed between.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-315147

(43)Date of publication of application : 13.11.2001

---

(51)Int.Cl. B29C 41/28  
C08J 5/18  
G02B 5/30  
G02F 1/1333  
// B29K 1:00  
B29L 7:00  
C08L 1:10

---

(21)Application number : 2000-137092

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 10.05.2000

(72)Inventor : KUROKAWA SHOICHI  
TANAKA TAKESHI

---

(54) PRODUCING METHOD FOR CELLULOSE ESTER FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a product film having a small curl, even if the amount of a remaining solvent is made comparatively plenty by high-speed production and also the film is made thin-gage.

SOLUTION: In the producing method for the cellulose ester film by a solution casting film forming device, in which roll carrier means are provided in the interval from a release roll to the introduction port of a tenter drying device and provided with zigzag arranged roll group carrier means, a web is released from an endlessly transferred endless metallic supporting body and thereafter carried to the zigzag arranged roll group carrier means while heating the web so that the surface temperature of the same becomes 50-100° C by regulating its passing time to 10-70 seconds.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-315147

(P2001-315147A)

(43) 公開日 平成13年11月13日(2001.11.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト <sup>*</sup> (参考)
B 2 9 C 41/28		B 2 9 C 41/28	2 H 0 4 9
C 0 8 J 5/18	C E P	C 0 8 J 5/18	C E P 2 H 0 9 0
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	4 F 0 7 1
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333	5 0 0 4 F 2 0 5
// B 2 9 K 1:00		B 2 9 K 1:00	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-137092(P2000-137092)

(22) 出願日 平成12年5月10日(2000.5.10)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 黒川 正一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 田中 武志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロースエステルフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高速生産により比較的残留溶媒量が多くなっても、またフィルムが薄手になってもカールの小さな製品フィルムを得ることが出来る。

【解決手段】 剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間にロール搬送手段を有し、且つ該ロール搬送手段が千鳥状に配列したロール群搬送手段を有する溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、ウェブを、無限移行する無端の金属支持体から剥離後、該千鳥状に配列したロール群搬送手段にウェブの表面温度が50～100℃となるように加熱しつつ、通過時間を10～70秒として搬送させることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、無限移行する無端の金属支持体上のウェブを、ダイが設置されている側の上部側の該金属支持体の表側からの加熱温度 $T_1$  (°C)とその裏側からの加熱温度 $T_2$  (°C)との平均加熱温度 $T_{(1,2)av}$  (°C)と、下部側の該金属支持体の裏側からの加熱温度 $T_3$  (°C)とその表側からの加熱温度 $T_4$  (°C)との平均加熱温度 $T_{(3,4)av}$  (°C)との差を $55 > \{T_{(1,2)av} - T_{(3,4)av}\} > 5$ として乾燥した後、剥離することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項2】 剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間にロール搬送手段を有し、且つ該ロール搬送手段の少なくとも一部が千鳥状に配列したロール群搬送手段である溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、ウェブを、無限移行する無端の金属支持体から剥離後、該千鳥状に配列したロール群搬送手段にてウェブの表面温度が $50 \sim 100^\circ\text{C}$ となるように加熱しつつ、通過時間を $10 \sim 70$ 秒として搬送することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項3】 剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間にロール搬送手段を有し、且つ該ロール搬送手段の少なくとも一部が千鳥状に配列したロール群搬送手段である溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、無限移行する無端の金属支持体上のウェブを、ダイが設置されている側の上部側の該金属支持体の表側からの加熱温度 $T_1$  (°C)とその裏側からの加熱温度 $T_2$  (°C)との平均加熱温度 $T_{(1,2)av}$  (°C)と、下部側の該金属支持体の裏側からの加熱温度 $T_3$  (°C)とその表側からの加熱温度 $T_4$  (°C)との平均加熱温度 $T_{(3,4)av}$  (°C)との差を $55 > \{T_{(1,2)av} - T_{(3,4)av}\} > 5$ として乾燥した後、ウェブを、該金属支持体から剥離し、該千鳥状に配列したロール群搬送手段にてウェブの表面温度が $50 \sim 100^\circ\text{C}$ となるように加熱しつつ、通過時間を $10 \sim 70$ 秒として搬送することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項4】 前記ロール搬送手段のうちの最も広いロール間隔を、最大でも剥離時のウェブ幅までとすることを特徴とする請求項2または3に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項5】 千鳥状に配列したロール群のロール間隔を $900\text{mm}$ 以下とすることを特徴とする請求項2乃至4の何れか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項6】 剥離時のウェブの残留溶媒量を $60 \sim 120$ 質量%とすることを特徴とする請求項2乃至5の何れか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方

法。

【請求項7】 前記残留溶媒量を $70 \sim 120$ 質量%とすることを特徴とする請求項6に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項8】 剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間にロール搬送手段を有する溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間ウェブを残留溶媒量 $30 \sim 120$ 質量%として通過させ、その間で、無限移行する無端の金属支持体上で乾燥していた時のウェブの空気側の面にセルロースエステルに対して溶解能または膨潤能を有する有機溶媒を付着させることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項9】 剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間にロール搬送手段を有する溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間ウェブを残留溶媒量 $30 \sim 120$ 質量%として通過させ、その間で、無限移行する無端の金属支持体上で乾燥していた時のウェブの空気側の面をドラム及びアーチ型ロールから選ばれる搬送手段に接触させながら搬送することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項10】 剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間に、ロール間隔が $900\text{mm}$ 以下で、且つ対をなすロールの組を連続して3組以上有する千鳥状に配列したロール群搬送手段を有する溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間ウェブを残留溶媒量 $30 \sim 120$ 質量%として通過させ、その間でウェブの両端の表面温度が $50^\circ\text{C}$ 以上になるように加熱することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項11】 ウェブの両端の表面温度が $80^\circ\text{C}$ 以上になるように加熱することを特徴とする請求項10に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項12】 ウェブの両端を加熱する手段が近赤外線または遠赤外線の照射及び熱風を吹き付けから選ばれるものにより行うことを特徴とする請求項10または11に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項13】 ウェブの両端を加熱した後に同部分を冷却ロールにより冷却することを特徴とする請求項10乃至12の何れか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項14】 溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間ウェブを残留溶媒量 $30 \sim 120$ 質量%として通過させ、その間で、無限移行する無端の金属支持体上で乾燥していた時のウェブの空気側の面の両端にセルロースエステルに対して溶解能

または膨潤能を有する有機溶媒を付着させることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項15】 溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、剥離後の残留溶媒量が50質量%以下の領域で、ウェブの両端を端から50mm以内の幅で切除することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料あるいは液晶表示装置に有用なセルロースエステルフィルムの製造方法に関し、特に製造時のカールを小さくするか、またはカールを矯正するセルロースエステルフィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からの溶液流延製膜方法によるセルローストリアセテートフィルムの製造方法は図1に示したようなセルローストリアセテートフィルムの製造装置により行われている。図1は溶液流延製膜セルロースエステルフィルム製造装置の概略図である。セルローストリアセテートフィルムは、セルローストリアセテートフィルム溶液（以下ドーパとも呼ぶ）を鏡面処理された表面を有する無限移行する無端の金属支持体（例えばベルトあるいはドラム）3（以降、金属支持体または単に支持体ということがある）上にダイ2から流延し、ドーパ膜1を（ウェブ1とも呼ぶ）剥離ロール4で剥離し、ロール乾燥装置5に導入し、ロール群6によってウェブ1を引き回し、その間にウェブ1は導入された乾燥ガス風7によって乾燥されセルローストリアセテートフィルムとして巻取り機8で巻き取られ製造される。通常乾燥には、図1のようにウェブを多数の搬送ロールを千鳥状に通し、乾燥風を当てるのが一般的であるが、米国特許第2,319,053号明細書のように、赤外線などで乾燥する方法もある。このウェブを直接ロールに掛けるのではなくエアを吹き出してその圧でウェブを浮上させることにより掛架体と非接触状態で移動させる方式も開発されている（例えば特開昭55-135046号公報など）。一方、ポリエステル、ポリプロピレンなどのフィルムの機械強度等を改善するために行われる延伸方法の一つにフィルムの両側縁部をクリップ等で固定して2〜6倍延伸するテンター方式がある。このテンター方式を利用してフェノキシ樹脂等のフィルムから液晶表示パネルの基板を製造する技術も開発されており（特開昭59-211006号公報）、このフィルムにはセルロースアセテートフィルムも使用出来ることがその中に示唆されており、特開平4-284211号、特開昭62-115035号公報に示されているようなテンター乾燥装置によりセルローストリアセテートフィルムの製造方法が開示されている。

【0003】図2は、テンター乾燥装置を有する溶液流

延製膜セルロースエステルフィルム製造装置の概略図である。剥離ロール4で剥離されたウェブ1はテンター乾燥装置9に導入されウェブの両端をクリップで把持されて幅を保持するかまたは幅延伸を若干行って乾燥される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、セルロースエステルフィルムの生産速度が益々速くなるに従い、金属支持体からウェブを剥離する際のウェブに残留する溶媒量（以降残留溶媒量という）が多くなり、ウェブは柔らかくなるため、安定した搬送がし難くなる。また金属支持体上の乾燥によりウェブの表裏の残留溶媒量の違いがカールを起こす。ここで、表裏という語の使い方は適切ではなく、流延部の金属支持体上でウェブを乾燥している時の支持体にウェブの接している側と空気側として表すのがよいが、言い回しが複雑のためベルト面、略してB面及びエア面略してA面というように以降表すこととする。ウェブは金属支持体上での乾燥時は、ウェブのA面側より金属支持体に接していたB面側の方が有機溶媒の蒸発が行われ難く残留溶媒量が大きく残り、剥離後のウェブのB面は解放され盛んに蒸発が行われ急激に収縮が起こる。その結果剥離後B面側にカールが起こる。このカールは剥離後時間が経たないうちに矯正しないと、フィルムを形成した後も記憶されているが如同方向にカールし、カールが大きかったものは後々大きなカールを示す。

【0005】また、剥離後いきなりテンター乾燥装置で乾燥する方法は、ウェブの両端のカールが強く端部が丸まるとテンター乾燥装置のクリッピングがしにくく、ウェブに裂けが入るようなクリッピングの失敗があり、生産性を極端に落としていた。

【0006】本発明の目的は、液晶画像表示装置やハロゲン化銀写真感光材料に有用な、特に薄手の液晶画像表示装置用のセルロースエステルフィルムを溶液流延製膜法によりセルロースエステルフィルムの製造方法において、高速生産により比較的残留溶媒量が多くなっても、またフィルムが薄手になってもカールの小さな製品フィルムを得ることが出来、また生産中の両端のカールによる折れや裂けの発生が起こり難く、生産性に優れたセルロースエステルフィルムの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は下記の構成よりなる。

【0008】(1) 溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、無限移行する無端の金属支持体上のウェブを、ダイが設置されている側の上部側の該金属支持体の表側からの加熱温度 $T_1$  (°C)とその裏側からの加熱温度 $T_2$  (°C)との平均加熱温度 $T_{(1,2)av}$  (°C)と、下部側の該金属支持体の裏



側からの加熱温度 $T_3$  (°C)とその表側からの加熱温度 $T_4$  (°C)との平均加熱温度 $T_{(3,4)av}$  (°C)との差を $5 > \{T_{(1,2)av} - T_{(3,4)av}\} > 5$ として乾燥した後、剥離することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0009】(2) 剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間にロール搬送手段を有し、且つ該ロール搬送手段の少なくとも一部が千鳥状に配列したロール群搬送手段である溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、ウェブを、無限移行する無端の金属支持体から剥離後、該千鳥状に配列したロール群搬送手段にてウェブの表面温度が $50 \sim 100^\circ\text{C}$ となるように加熱しつつ、通過時間を $10 \sim 70$ 秒として搬送することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0010】(3) 剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間にロール搬送手段を有し、且つ該ロール搬送手段の少なくとも一部が千鳥状に配列したロール群搬送手段である溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、無限移行する無端の金属支持体上のウェブを、ダイが設置されている側の上部側の該金属支持体の表側からの加熱温度 $T_1$  (°C)とその裏側からの加熱温度 $T_2$  (°C)との平均加熱温度 $T_{(1,2)av}$  (°C)と、下部側の該金属支持体の裏側からの加熱温度 $T_3$  (°C)とその表側からの加熱温度 $T_4$  (°C)との平均加熱温度 $T_{(3,4)av}$  (°C)との差を $5 > \{T_{(1,2)av} - T_{(3,4)av}\} > 5$ として乾燥した後、ウェブを、該金属支持体から剥離し、該千鳥状に配列したロール群搬送手段にてウェブの表面温度が $50 \sim 100^\circ\text{C}$ となるように加熱しつつ、通過時間を $10 \sim 70$ 秒として搬送することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0011】(4) 前記ロール搬送手段のうちの最も広いロール間隔を、最大でも剥離時のウェブ幅までとすることを特徴とする(2)または(3)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0012】(5) 千鳥状に配列したロール群のロール間隔を $900\text{mm}$ 以下とすることを特徴とする(2)乃至(4)の何れか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0013】(6) 剥離時のウェブの残留溶媒量を $0 \sim 120$ 質量%とすることを特徴とする(2)乃至(5)の何れか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0014】(7) 前記残留溶媒量を $70 \sim 120$ 質量%とすることを特徴とする(6)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0015】(8) 剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間にロール搬送手段を有する溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法

において、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間ウェブを残留溶媒量 $30 \sim 120$ 質量%として通過させ、その間で、無限移行する無端の金属支持体上で乾燥していた時のウェブの空気側の面にセルロースエステルに対して溶解能または膨潤能を有する有機溶媒を付着させることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0016】(9) 剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間にロール搬送手段を有する溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間ウェブを残留溶媒量 $30 \sim 120$ 質量%として通過させ、その間で、無限移行する無端の金属支持体上で乾燥していた時のウェブの空気側の面をドラム及びアーチ型ロールから選ばれる搬送手段に接触させながら搬送することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0017】(10) 剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間に、ロール間隔が $900\text{mm}$ 以下で、且つ対をなすロールの組を連続して3組以上有する千鳥状に配列したロール群搬送手段を有する溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間ウェブを残留溶媒量 $30 \sim 120$ 質量%として通過させ、その間でウェブの両端の表面温度が $50^\circ\text{C}$ 以上になるように加熱することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0018】(11) ウェブの両端の表面温度が $80^\circ\text{C}$ 以上になるように加熱することを特徴とする(10)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0019】(12) ウェブの両端を加熱する手段が近赤外線または遠赤外線の照射及び熱風を吹き付けから選ばれるものにより行うことを特徴とする(10)または(11)に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0020】(13) ウェブの両端を加熱した後に同部分を冷却ロールにより冷却することを特徴とする(10)乃至(12)の何れか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0021】(14) 溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間ウェブを残留溶媒量 $30 \sim 120$ 質量%として通過させ、その間で、無限移行する無端の金属支持体上で乾燥していた時のウェブの空気側の面の両端にセルロースエステルに対して溶解能または膨潤能を有する有機溶媒を付着させることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0022】(15) 溶液流延製膜装置によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、剥離後

の残留溶媒量が50質量%以下の領域で、ウェブの両端を端から50mm以内の幅で切除することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0023】始めに、本発明に係る溶液流延製膜法によるセルロースエステルフィルムの製膜方法について説明する。

【0024】先ず、セルロースエステルを有機溶媒に溶解してドープを形成する。本発明に係るセルロースエステルフィルムに使用するセルロースエステルは、リンターパルプ、ウッドパルプ及びケナフパルプから選ばれるセルロースを用い、それらに無水酢酸、無水プロピオン酸、または無水酪酸を常法により反応して得られるもので、セルロースの水酸基に対する全アシル基の置換度が2.5～3.0のセルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、及びセルロースアセテートプロピオネートブチレートである。本発明に係るセルロースエステルのアセチル基の置換度は少なくとも1.5以上は必要であることが好ましい。セルロースエステルのアシル基の置換度の測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施することが出来る。これらのセルロースエステルの分子量は数平均分子量として、70,000～300,000の範囲が、フィルムに成形した場合の機械的強度が強く好ましい。更に80,000～200,000が好ましい。通常、セルロースエステルは反応後の水洗等処理後において、フレーク状となり、その形状で使用されるが、粒子サイズは粒径を0.05～2.0mmの範囲とすることにより溶解性を早めることが出来る。

【0025】セルロースエステルのフレークに対する良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中で該フレークを攪拌しながら溶解し、ドープを形成する。溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平9-95544号、同9-95557号または同9-95538号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平11-21379号公報に記載の如き高圧で行う方法等種々の溶解方法がある。溶解後ドープを濾材で濾過し、脱泡してポンプで次工程に送る。ドープ中のセルロースエステルの濃度は10～35質量%程度である。

【0026】セルロースエステルに対する良溶媒としての有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、ギ酸エチル、アセトン、シクロヘキサノン、アセト酢酸メチル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ブ

ロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、メチレンクロライド、ブromopropan等々を挙げることが出来る。酢酸メチル及びメチレンクロライドが好ましく用いられる。しかし最近の環境問題から非塩素系の有機溶媒の方が好ましい傾向にある。また、これらの有機溶媒に、メタノール、エタノール、ブタノール等の低級アルコールを併用すると、セルロースエステルの有機溶媒への溶解性が向上したりドープ粘度を低減出来るので好ましい。特に沸点が低く、毒性の少ないエタノールが好ましい。

【0027】ドープ中に、フタル酸エステル、リン酸エステルなどの可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、マッティング剤などの添加剤を加えることにより、セルロースエステルフィルムに起因するハロゲン化銀写真感光材料や液晶画像表示装置の性能を向上させることが出来る。

【0028】本発明において、セルロースエステルフィルム中に可塑剤を含有させることが好ましい。用いることの出来る可塑剤としては特に限定しないが、リン酸エステル系としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系としては、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート等、グリコール酸エステル系としては、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等を挙げることが出来る。可塑剤は必要に応じて、2種類以上を併用して用いてもよい。セルロースエステルに用いる場合、リン酸エステル系の可塑剤の使用比率は50%以下が、セルロースエステルフィルムの加水分解を引き起こしにくく、耐久性に優れるため好ましい。リン酸エステル系の可塑剤比率は少ない方がさらに好ましく、フタル酸エステル系やグリコール酸エステル系の可塑剤だけを使用することが特に好ましい。可塑剤のセルロースエステルに対する添加量としては、0.5～30質量%が好ましく、特に2～15質量%が好ましい。

【0029】また、本発明において、セルロースエステルフィルム中に紫外線吸収剤を含有させることが好ましく、紫外線吸収剤としては、液晶の劣化防止の点より波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の点より波長400nm以上の可視光の吸収が可及的に少ないものが好ましく用いられる。特に、波長370nmでの透過率が10%以下である必要があり、好ましくは5%以下、より好ましくは2%以下であ

る。本発明において、使用し得る紫外線吸収剤としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等を挙げることが出来るが、着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。しかしこれらには限定されない。紫外線吸収剤は2種以上用いてもよい。紫外線吸収剤のドーブへの添加方法は、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソランなどの有機溶媒に紫外線吸収剤を溶解してから添加するか、または直接ドーブ組成中に添加してもよい。無機粉体のように有機溶剤に溶解しないものは、有機溶剤とセルロースエステル中にデゾルバやサンドミルを使用し、分散してからドーブに添加する。本発明において、紫外線吸収剤の使用量はセルロースエステルに対し0.5~2.0質量%の範囲で添加することが出来、0.6~5.0質量%が好ましく、特に好ましくは0.6~2.0質量%である。

【0030】更に、本発明のセルロースエステルフィルム中には、酸化防止剤を含有させることが好ましく、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオエチレンビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル〕ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等を挙げることが出来る。特に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が好ましい。また例えば、N,N'-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス〔2,4-ジ-tert-ブチルフェニル〕フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1ppm~1:0

%が好ましく、10~1000ppmが更に好ましい。

【0031】また本発明において、セルロースエステルフィルム中に、微粒子のマト剤を含有するのが好ましく、微粒子のマト剤としては、例えば二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子微粒子を含有させることが好ましい。中でも二酸化ケイ素がフィルムのヘイズを小さく出来るので好ましい。微粒子の2次粒子の平均粒径は0.01~1.0μmの範囲で、その含有量はセルロースエステルに対して0.005~0.3質量%が好ましい。二酸化ケイ素のような微粒子には有機物により表面処理されている場合が多いが、このようなものはフィルムのヘイズを低下出来るため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどがあげられる。微粒子の平均粒径が大きい方がマット効果は大きく、反対に平均粒径の小さい方は透明性に優れるため、好ましい微粒子の一次粒子の平均粒径は5~50nmで、より好ましくは7~14nmである。これらの微粒子はセルロースエステルフィルム中では、通常、凝集体として存在しセルロースエステルフィルム表面に0.01~1.0μmの凹凸を生成させることが好ましい。二酸化ケイ素の微粒子としてはアエロジル(株)製のAEROSIL 200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600等を挙げることが出来、好ましくはAEROSIL R972、R972V、R974、R202、R812である。これらのマト剤は2種以上併用してもよい。2種以上併用する場合、任意の割合で混合して使用することが出来る。この場合、平均粒径や材質の異なるマト剤、例えばAEROSIL 200VとR972Vを質量比で0.1:99.9~99.9:0.1の範囲で使用出来る。

【0032】ドーブ中には、染料等も添加されることがある。ハロゲン化銀写真感光材料用にはライトバイピンク防止用の着色剤が添加される。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmが更に好ましい。また、その他、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤等も加える場合がある。

【0033】これらの添加剤は、セルロースエステル溶液の調製の際に、セルロースエステルや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

【0034】次に、ドーブを金属支持体上に流延する工程、金属支持体上での乾燥工程及びウェブを金属支持体から剥離する剥離工程について述べる。

【0035】金属支持体の表面は鏡面となっている。流延工程は、上記の如きドーブを加圧型定量ギヤポンプを

通して加圧ダイに送液し、流延位置において、無限に移行する無端の金属ベルトあるいは回転する金属ドラムの金属支持体上に加圧ダイからドープを流延する工程である。その他の流延する方法は流延されたドープ膜をブレードで膜厚を調節するドクターブレード法、あるいは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、口金部分のスリット形状を調整出来、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。膜厚の調節には、所望の厚さになるように、ドープ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隙、ダイの押し出し圧力、金属支持体の速度等をコントロールするのがよい。

【0036】金属支持体上での乾燥工程は、ウェブ（金属支持体上に流延した以降のドープ膜の呼び方をウェブとする）を支持体上で加熱し溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ側及び支持体裏側から加熱風を吹かせる方法、支持体の裏面から加熱液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等がある。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。また、ウェブの膜厚が薄ければ乾燥が早い。金属支持体の温度は全体が同じでも、位置によって異なってもよい。

【0037】剥離工程は、無限移行する無端の金属支持体上で有機溶媒を蒸発させて、金属支持体が一周する前にウェブを剥離する工程で、その後ウェブは乾燥工程に送られる。金属支持体からウェブを剥離する位置のことを剥離点といい、また剥離を助けるロールを剥離ロールという。ウェブの厚さにもよるが、剥離点でのウェブの残留溶媒量（下記式）があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に支持体上で充分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりすることがある。通常、残留溶媒量が20～150質量%でウェブの剥離が行われる。製膜速度を上げる方法（残留溶媒量が出来ただけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることが出来る）として、残留溶媒量が多くとも剥離出来るゲル流延法（ゲルキャストリング）がある。その方法としては、ドープ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。また、ドープ中に金属塩を加える方法もある。支持体上でゲル化させ膜を強くすることによって、剥離を早め製膜速度を上げることが出来る。残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで残留溶媒量を決められる。液晶表示装置に用いるセルロースエステルフィルムは乾燥後の膜厚が20～170μmの範囲にあり、その都度乾燥温度を適

えればよい。本発明においては、20～100μmの範囲のが好ましい。100μm以下のセルロースエステルフィルムに対応するウェブは金属支持体上でかなり乾燥されており、より低いレベルの残留溶媒量で剥離される。

【0038】本発明で用いる残留溶媒量は下記の式で表せる。

残留溶媒量（質量%）＝ $\{(M-N)/N\} \times 100$   
ここで、Mはウェブの任意時点での質量、NはMを110℃で3時間乾燥させた時の質量である。

【0039】本発明は、無限移行する無端の金属支持体上での乾燥方法及びウェブを剥離後の搬送方法を改良することによって、カールの小さいウェブまたはフィルムを製造する方法である。またウェブの全体または両端で生じるカールを矯正して小さなカールのウェブまたはフィルムを製造する方法である。

【0040】図3は剥離ロールからテンター乾燥装置に導入するまでの間に、ロール搬送手段及び／またはカール矯正手段を有する溶液流延製膜装置の概略図である。10はロール搬送手段及び／またはカール矯正手段であり、そのロール搬送手段の中に、カールを小さくする手段やカール矯正手段である。なお、この図の11はロール搬送手段を覆うカバーで、加熱や有機溶媒ガスを取り扱ったり、また排気を行うところである。

【0041】本発明の構成（1）において、流延工程のダイからドープを流延してドープ膜（ウェブ）を金属支持体上で乾燥する際、無限移行する無端の金属支持体がベルトの場合、中側の二つのドラム（駆動ドラムと支持ドラム）に支えられて張られた無限移行する無端のベルトには、上部側（二つのドラムの上側、またはダイが設置されている側）、下部側（二つのドラムの下側）またそれぞれの金属支持体の表裏というように四つの乾燥領域がある。つまり、上部側の表側は上部側のウェブが接している金属支持体の表側、上部側のその裏側、下部側の金属支持体の裏側及びそのウェブが接している表側とである。本発明において、上部側の表側（上の表）の乾燥域をB-1、その裏側（上の裏）をB-2、下部側の裏側（下の裏）をB-3、及び下の表側（下の表）をB-4と呼ぶことにする。

【0042】本発明の構成（1）は、上記の四つの加熱（熱供給）領域で温度に関するもので、B-1の加熱温度 $T_1$ （℃）とB-2の加熱温度 $T_2$ （℃）との平均加熱温度 $T_{(1,2)av}$ （℃）と、B-3の加熱温度 $T_3$ （℃）とB-4の加熱温度 $T_4$ （℃）との平均加熱温度 $T_{(3,4)av}$ （℃）とが下記の不等式の範囲として、加熱を行うことによって非常にカールの小さいウェブまたはフィルムを作製することが出来る。

【0043】 $55 > \{T_{(1,2)av} - T_{(3,4)av}\} > 5$   
金属支持体上でのウェブの本発明の乾燥方法が、カールしにくいようなウェブ中の有機溶媒の分布をとることが

出来る。B-1、B-3及びB-4の加熱方法は温風や輻射熱で行うことが出来るが、温風が好ましい。また、B-2は支持体に温水を接触させる加熱方法でも、温風を当てる熱供給方法でもよい。温風温度はウェブがドーブに使用する主有機溶媒の乾燥中のウェブ中での気化が急激に起こり発泡することがないような温度であれば、制限なく設定出来るが、B-1の $T_1$ とB-2の $T_2$ は20~90℃がよく、好ましくは30~80℃である。またB-3の $T_3$ とB-4の $T_4$ は、15~60℃がよく、金属支持体上での乾燥は、前半が高めで後半が低めが好ましい。また熱供給のための温風の風速はB-1で10~20m/秒、B-2で10~30m/秒、B-3では20~30m/秒、またB-4では10~20m/秒程度が好ましい。B-1~4の各々の温度及び風速変えて温風を分割して異なった温度、風速を加えてよい。

【0044】本発明の構成(2)~(7)でいう千鳥状に配列したロール群搬送手段というのは、ウェブの両方の面が交互に接触するロールが一直線または互い違いに配列したロール群である。従って、千鳥状に配列したロール群手段の例としては、複数の上下のロールが平行に配列したもので、規則的に並んでいる方が好ましいが、規則的に並んでいなくともよい。また、ロール間隔とは、図4に示したように、ウェブがかかる2本のロールの中心を結ぶ線上のロールのそれぞれの円の交点間の距離をいう。図4はロール間隔を示す図であり、Lはロール間隔、12はロール、1は2本のロール12にかかるウェブである。また、ロール搬送手段は、上記千鳥状に配列したロール群搬送手段がその手段のうち1部でも大半であってもよい。ロール搬送手段には千鳥状に配列したロール群の他に方向を変えるためのガイドロールなどがあってもよく、ウェブが接触する面が交互でなく、例えば表一表というような同じ面が連続して接触する2本のロールもあってもよい。上記ロール群だけでは構成されないため、大半という語を使用した。剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間にあるロール搬送手段の全てのロールのうちの最も広い間隔の隣る2本のロール間隔は、最大でも剥離時のウェブ幅までの長さとする事で目的が達せられる。その最も広い間隔の隣る2本ロールはロール搬送手段の何処にあってもよい。

【0045】本発明の構成(2)は、ウェブを剥離後、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間にロール搬送手段を設け、ロール搬送手段のロールの一部または大半を、千鳥状に配列したロール群搬送手段とし、この千鳥状に配列したロール群搬送手段においてウェブの表面温度が50~100℃となるように加熱し、そしてその間の通過時間を10~70秒として搬送させることによって、カールが非常に小さなウェブまたはフィルムを得ることが出来る。より好ましくはウェブの表面温度を60~90℃、且つ通過時間を20~70秒、更には40~70秒として搬送するのがよい。

【0046】本発明の構成(3)は構成(1)と(2)を同時に満足する製造方法で、金属支持体上の乾燥を行い、更に千鳥状に配列したロール群で有効に乾燥、搬送することによって、ほとんどカールのない平なウェブまたはフィルムを得ることが出来る。

【0047】本発明の構成(4)及び(5)は、ロール群搬送手段のうちの最も広いロール間隔を、最大でも剥離時のウェブ幅までの長さとする事により安定してカールの小さなウェブまたはフィルムを得ることが出来る。ウェブの幅に対するロール間隔は、同じかより狭いことがロール間でのウェブのカールを減少させるのに役立つ。また、本発明の構成(2)の千鳥状に配列したロール群搬送手段のロール間隔は出来るだけ小さい方がよく、ロール間隔を900mm以下、より好ましくは700mm以下である。ロール間隔が非常に小さい、例えば10~400mmの、いわゆる密間ロール群も好ましく使用出来る。密間ロール群は一直線でも互い違い上下に配列していてもよい。

【0048】本発明の構成(6)及び(7)は構成(2)における乾燥及び搬送する際、ウェブの剥離時の残留溶媒量を60~120質量%として剥離し、好ましくは70~120質量%で剥離して高速製膜を行っても、カールに対して非常によい結果を得ることが出来る。このようなウェブはテンター乾燥装置導入する際、折れ込み等のトラブルもなく、また最終的に出来上がったセルロースエステルフィルムもカールがなく、後の工程での取り扱いフィルムを得ることが出来る。

【0049】上記本発明の構成(3)と構成(4)~(7)を更に組み合わせることによって、更にカールのない平なウェブまたはフィルムを得ることが出来る。

【0050】本発明の構成(8)は、剥離時からロール搬送手段で搬送している間をウェブの残留溶媒量が30~120質量%として、ウェブのA面全面にセルロースエステルを溶解または膨潤し得る有機溶媒を付着させて全体的にB面側に彎曲するカールを矯正するものである。有機溶媒をウェブに付着させる方法としては、それが可能であれば制限なく使用出来るが、有機溶媒液を塗布する方法、有機溶媒ガスを吹き付ける方法、有機溶媒を霧状にして噴霧する方法などが好ましい。カールの大きさに応じて有機溶媒を付着させる量を加減し、搬送方向に1カ所だけでなく、数カ所で行ってもよい。有機溶媒を塗布する方法は、可塑剤等添加剤が溶出しにくい程度に行うのが好ましく、B面側が接触するガイドロール(搬送ロール)のA面全体に、そのガイドロールをバックロールにして有機溶媒を塗布する塗布ロールを設けて塗布することが出来る。そしてその塗布ロールに有機溶媒を供給する手段は均一に供給出来るものであれば制限なく使用出来る。剥離ロールを塗布ロールとしてもよい。ウェブのA面全面に有機溶媒ガス吹き付けるか、または有機溶媒を霧状にして吹き付ける時の有機溶媒の濃度は、爆

発の起こらない範囲が好ましい。有機溶媒を付着させた後、出来るだけ早く蒸発または余分のガスを吸引により系外に排出するのが好ましい。有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸プロピル等セルロースエステルに対して溶解能または膨潤能を有するものを使用するが、カール度を調整するために、セルロースエステルに対して溶解能または膨潤能のないメタノール、エタノール、プロパノール、ヘキサン等と混合して用いる方が、前者を単独で使用するより良い結果を得易い。混合比率は質量比として、20/80~90/10が好ましく、それぞれの有機溶媒の組み合わせカール度により適宜決定される。

【0051】本発明の構成(9)は、剥離後のウェブの残留溶媒量が30~120質量%の領域で、A面側をドラム及びアーチ型ロールから選ばれる搬送手段に接触させて搬送し全体的にA面側に彎曲するカールを低減する方法で、これらに接触させながら搬送することによって、B面全面のカールが抑制される。この場合、A面側から加熱することにより効果がある。アーチ型ロールは図5のように多数のロールがアーチ型に配列しているもので、いずれのロールもウェブの移行速度を同調して回転している。しかし、擦り傷が出来やすいこともあり、ロール間でウェブを吸引しながら密着させて搬送するサクシオンアーチ型ロールが好ましい。

【0052】図5はサクシオンアーチ型ロールのロール搬送手段の概略図である。13はサクシオンロール、14は減圧チャンバーであり、15は減圧を示している。ウェブ1のA面側はサクシオンロール13間が減圧されているため、ウェブ1のカールが引っ張られて矯正され好ましい手段である。

【0053】図6は直径の大きいドラムでウェブを抱いて搬送する搬送手段の概略図である。剥離後のウェブ1の残留溶媒量が30~120質量%の領域で、直径が300~1000mmのドラム16でA面側を抱いて搬送することにより全体的にA面側に彎曲するカールを矯正する方法である。17はガイドロールである。ガイドロール17でウェブ1に張力をかけてウェブ1がドラム16に密着するように押さえてカールを矯正する。ウェブ1の搬送速度とドラム16の回転速度は同期している。またドラム16の表面は鏡面仕上げか非常に細かいマット面仕上げとなっており、ウェブ1がドラム16に抱えられている間にカールだけでなく平面性も矯正出来る。ドラム16は加熱されていてもよく、加熱する場合はウェブ表面温度が40℃以上となるように、60~90℃となるように設定するのが好ましい。

【0054】上記ドラム及びアーチ型ロールの搬送手段は、何れか的一方でもよいが、同一手段を二つ以上直列に配列してもよく、また二種の手段を二つ以上直列に配列してもよい。

【0055】本発明の構成(10)~(13)は、剥離

後、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間に、ロール間隔が900mm以下で、且つ対をなすロールの組を連続して3組以上有する千鳥状に配列したロール群搬送手段を有する溶液流延製膜装置を用いて、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間ウェブ残留溶媒量が30~120質量%としてウェブを通過させる際に発生し易い両端のカールを、その間でウェブの両端を表面温度が50℃以上になるよう、好ましくは80℃以上に加熱して、両端のカールを矯正する方法である。両端に発生するカールはしばしば極状になり次のロールを通過する際に折れ込んだり、またテンター乾燥装置に導入する際、テンター乾燥装置のクリップの把持し損ないによって、切れ込みが入りウェブが破断する可能性がある。そのため、剥離後出来るだけ早いうちに両端のカールを矯正することが重要で、剥離ロール後直ぐにでも行うのがよい。カール矯正手段としては、両端を加熱出来る手段であれば制限なく使用出来るが、ロール上で端部を加熱風によって矯正する手段、ウェブを表裏から対の加熱ロールで挟むことによって矯正する手段、近赤外線や遠赤外線で間接的に加熱することにより矯正する手段等を挙げることが出来る。加熱風は、ノズル、パイプ断面あるいはパンチ孔を有するパイプから吹き出す風を当てるのがよい。また加熱ロールは、幅が狭く両端だけのニップロールのようなロールを接触させるのがよい。加熱する部分は、ウェブの両端の端から100mm以内であり、好ましくは70mm、より好ましくは50mmである。加熱する温度は50℃以上がよく、好ましくは80℃以上、より好ましくは80~100℃である。加熱ロールの場合、ロールは金属ロールが好ましいが、セラミックロールの方が好ましい場合もある。セラミックロールを赤外線の間接的にして発熱させる方法も好ましい。加熱後そのままにしておくと両端のウェブは柔らかいためカールが再び発生する場合があります、加熱したら出来るだけ直ぐに加熱した部分のみを冷却するのが好ましい。冷却する方法は、冷やすことが出来る方法なら制限なく使用出来るが、冷却風をあてる方法や、冷却ロールを接触させる方法が好ましい。冷却温度は加熱温度より10℃以下低いことが好ましい。

【0056】本発明の構成(14)は、剥離後、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間を残留溶媒量30~120質量%として通過させ、その間でウェブのA面側の両端にセルロースエステルに対して溶解能あるいは膨潤能を有する有機溶媒を付着させることによって、両端に発生し易いカールを矯正する方法である。有機溶媒をウェブの両端に付着させる方法としては制限ないが、直接ウェブに有機溶媒を塗布する方法、有機溶媒の蒸気を吹き付ける方法、有機溶媒を霧状にして噴霧する方法が好ましい。カールの大きさに応じて有機溶媒を付着させる量を加減し、搬送方向に1カ所ではなく、数カ所で行ってもよい。これらのうち好ましい方法は、有機



溶媒を塗布する方法である。塗布する方法には制限ないが、グラビアコートによる方法などがよい。両端部への塗布のため可塑剤のような添加剤が溶出して若干汚しても製品とする場合両端を裁ち落とすため問題はない。使用し得る有機溶媒としては構成(8)で述べたものと同様である。

【0057】本発明の構成(15)は、剥離後、ウェブの残留溶媒量が50質量%以下の領域で両端に発生するカールを両端から50mm以内の幅で切除してカールを矯正する方法である。残留溶媒が多い場合には、両端のカールはただ切断しただけでは直ぐに再びカールが発生して丸まり易いので、テンター乾燥装置の導入口の直前やドライブロールの直前で切断するのが好ましい。

【0058】本発明は、剥離後、剥離ロールからテンター乾燥装置導入口までの間に上述の搬送手段及び/またはカール矯正手段にウェブを通し、その後は必ずテンター乾燥装置に導入して乾燥する方法である。テンター乾燥装置の後に図3のようなロール乾燥装置に導入して乾燥してもよい。テンター乾燥装置としては、フィルム製造用のテンター乾燥装置であれば制限なく使用出来るが、特開平4-284211号、特開昭62-115035号公報に記載されているようなもの、ポリエステルフィルム用のテンターなどが好ましい。テンター乾燥装置内でのウェブは縮まない程度に緊張して把持するか、それ以上に1~6%延伸してもよく、好ましくは3~5%である。テンター乾燥装置内での温度は90~120℃が好ましい。テンター乾燥装置を出た後は、ロール乾燥装置で乾燥しその後に冷却して巻き取りセルロースエステルフィルムとする。ロール乾燥装置の乾燥温度は100~140℃くらいがよい。

【0059】

【実施例】本発明を下記実施例により詳細に説明するが、これらに限定されない。

【0060】〔評価及び測定〕

《カールの測定》

a. 全面カール

乾燥したフィルムから幅方向を長さ方向として、幅(ウェブ搬送方向に)2mm、長さ(フィルム幅手方向に)50mmに切断したサンプルを10個切り出し、23℃、55%RHの部屋で24時間調湿した後、カール測定用テンプレート(ANSI PH 1.29-1985に記載してあるようなテンプレート)を当てて、カールを1/mの単位で測定する。測定点を10個とり、その平均値で示す。

【0061】b. 端部のカール

乾燥したフィルムから両端の端から幅方向を長さ方向として、幅(ウェブ搬送方向に)2mm、長さ(フィルムの幅手方向に)50mmの大きさに切り出し、aの全面カールと同様に測定する。なお、両端のカールが大きく、端部が折れが起り生産出来なくなると予想される

時は、生産途中で試料を採取し、カールを1/mの単位で測定する。測定点を両端で10個とり、その平均値で示す。

【0062】実施例1~3及び比較例1~2

アセチル置換度2.88のセルローストリアセテート(数平均分子量150,000)100質量部、チヌビン326(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0.5質量部、チヌビン171(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0.5質量部、アエロジル200V(日本アエロジル(株)製)0.1質量部、エチルフルリルエチルグリコレート2質量部、トリメチルフォスフェイト10質量部をメチレンクロライド450質量部とエタノール50質量部を加圧密閉容器に投入し、60℃に加温して容器内圧力を2気圧とし、攪拌しながらセルロースエステルを完全に溶解させドープを得た。このドープを安積沔紙(株)製の安積沔紙No.244を使用して沔過し、更に日本精練(株)製のファインメットNM(絶対沔過精度100μm)、ファインポアNF(絶対沔過精度50μm、15μm、5μmの順に順次沔過精度を上げて使用)を使用して沔過し製膜に供した。ステンレスベルト上でのウェブの加熱温度条件を、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$ 、 $T_{(1,2)av}$ 、 $T_{(3,4)av}$ 及び $\{T_{(1,2)av} - T_{(3,4)av}\}$ として表1に示したように設定して、乾燥した。ステンレスベルトから表1に示したような残留溶媒量で剥離し、最大間隔1200mmの5本のロール群を70℃で搬送し、続いてクリップで把持するテンター乾燥装置に導入した。テンター乾燥装置内では、2%程度延伸しながら、90~120℃で加熱し、その後ロール乾燥装置で100~130℃で乾燥し、25℃に冷却し巻き取り80μmの厚さのセルローストリアセテートフィルムを得た。結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

	ステンレスベルト上加熱温度条件						結果
	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>(1,2)av</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	$\{T_{(3,4)av}, T_{(3,4)av}\}$ (°C)	
実施例 1	60	70	65	40	30	35	80
実施例 2	70	70	70	20	20	20	75
実施例 3	60	70	65	40	50	45	70
比較例 1	60	70	65	55	65	60	30
比較例 2	85	75	80	20	20	20	50
							20

## 【0064】実施例4～6及び比較例3～5

実施例1と同じ汙過したドープを用いてダイからステンレスベルト上に流延した。A面側及びB面側両面より風速15m/秒の50～90℃の垂直風をあてて3分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、25℃の冷水を接触させて5秒間保持した後、表2に示したような残留溶媒量で剥離した。剥離後、剥離ロールの次のロールから千鳥状に配列したロール群搬送手段のロール間隔を表2のようにし、それらの対の1組のロールを5組連続で配列し、その他のロールの最大間隔を表1のように

して搬送し、その間を、表2に示したような加熱温度及び搬送時間で搬送乾燥した。続いてクリップで把持するテンター乾燥装置に導入し、テンター乾燥装置内では、2%程度延伸しながら、90～120℃で加熱した。その後ロール乾燥装置で100～130℃で乾燥し、25℃に冷却し巻き取り80μmの厚さのセルローストリアセテートフィルムを得た。結果を表2に示す。

【0065】

【表2】

	ロール搬送手段条件					結果	
	残留溶媒量 (質量%)	最大ロール 間隔(mm)	千鳥ロール 間隔(mm)	加熱温度 (°C)	搬送時間 (秒)	カール度 (1/m)	両端の折れ
実施例 4	90	1000	700	70	50	8	なし
実施例 5	110	900	700	90	40	9	なし
実施例 6	80	1000	600	60	60	8	なし
比較例 3	50	1000	900	45	110	16	なし
比較例 4	130	1000	1100	110	20	16	発生
比較例 5	90	2000	700	70	50	14	発生

## 【0066】実施例7～9及び比較例6～7

アセチル基の置換度2.00、プロピオニル基の置換度0.80、数平均分子量100,000のセルロースアセテートプロピオネート100質量部、トリメチルフォスフェート10質量部、チヌビン326 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 0.5質量部、チヌビン1



71 (チバスペシャルティ・ケミカルズ社製) 0.5質量部、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、ベンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕0.5質量部、アエロジル200V (日本アエロジル(株)製) 0.1質量部、酢酸メチル350質量部、エタノール50質量部を加圧密閉容器に投入し、75℃に加温して容器内圧力を2気圧とし、攪拌しながらセルロースエステルを完全に溶解させドープを得た。ドープ温度を35℃まで下げて一晩静置し、実施例1と同様に汙過を行い、得られたドープを、ダイからステンレスベルト上に流延した。ステンレスベルト上でのウェブの乾燥は表3に示したB-1~4の条件で行い、剥離後は、表3に示したロール搬送手段の条件で搬送し乾燥した。続いて実施例1と同様にテンター乾燥装置及びロール乾燥装置を通して乾燥し、25℃に冷却し巻き取り厚さ80  $\mu$ mのセルロースアセテートプロピオネートフィルムを得た。結果を表3に示す。

【0067】

【表3】

	ステンレスベルト上加熱温度条件						残留溶媒量 (質量%)	ロール搬送手段条件				結果 カル度 (1/m)
	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>(1,2)av</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>(3,4)av</sub> (°C)		最大ロール 間隔(m)	千鳥ロール 間隔(m)	温度 (°C)	時間 (秒)	
実施例7	60	70	65	40	30	35	80	1000	600	60	60	5
実施例8	70	70	70	20	20	20	75	900	700	90	40	6
実施例9	60	70	65	40	50	45	70	1000	700	70	50	6
比較例6	80	80	80	25	15	20	50	1000	700	110	20	20
比較例7	60	70	65	55	65	60	85	1000	700	40	80	28

【0068】実施例10

実施例1と同じ汙過したドープを用い、裏面から38℃の温度の温水を接触させて温度制御したステンレスベルト上で、A面側からは風速15m/秒の50~90℃の垂直風をあてて3分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、25℃の冷水を接触させて5秒間保持し、残留溶媒量80質量%で剥離した。剥離後、剥離ロールの次に配置されているロールにおいて、アセトン/メタノール(質量比70/30)の混合有機溶媒をスプレー塗布した。塗布後の70℃の乾燥風を風速10m/秒として当て、直ぐに蒸発した有機溶媒を吸引し、有機溶媒

ガスの拡散を防いだ。更に5本のロールを経て、続いて実施例1と同様にテンター乾燥装置及びロール乾燥装置を通して乾燥し、25℃に冷却し巻き取り厚さ80 $\mu$ mのセルロースアセテートプロピオネートフィルムを得た。結果を表4に示す。

#### 【0069】実施例11

実施例1と同じ予過したドープを用い、裏面から38℃の温度の温水を接触させて温度制御したステンレスベルト上で、A面側からは風速15m/秒の50～90℃の垂直風を当てて3分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、25℃の冷水を接触させて5秒間保持し、残留溶媒量80質量%で剥離した。剥離後、図4に示したようなサクシオンアーチ型ロールを2連に直列した乾燥装置に、ウェブのA面側を回転しているサクシオンロールに接触するようにし、サクシオンロールとサクシオンロールとの間の膜をつくっているウェブを吸引し、その静圧を20Paとして搬送した。この時、ウェブのB面側から10m/秒の風速の70℃の温風を当て乾燥させた。その後ガイドロールを3本を経て、続いて実施例1と同様にテンター乾燥装置に導入し、更にロール乾燥装置を通して乾燥し、25℃に冷却し巻き取り厚さ80 $\mu$ mのセルローストリアセテートフィルムを得た。結果を表4に示す。

#### 【0070】実施例12

実施例1と同じ予過したドープを用い、裏面から38℃の温度の温水を接触させて温度制御したステンレスベルト上で、A面側からは風速15m/秒の50～90℃の垂直風を当てて3分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、25℃の冷水を接触させて5秒間保持し、残留溶媒量80質量%で剥離した。剥離後、図5に示したような直径400mm、温度50℃のドラムに、ウェブをA面側が接触するようにし、ドラムに入ってから出る間での張力を300N/m(幅)として搬送した。この時、ウェブのB面側から風速10m/秒の70℃の温風を当て乾燥させた。その後ガイドロールを3本を経て、続いて実施例1と同様にテンター乾燥装置に導入し、更にロール乾燥装置を通して乾燥し、25℃に冷却し巻き取り厚さ80 $\mu$ mのセルローストリアセテートフィルムを得た。結果を表4に示す。

#### 【0071】

#### 【表4】

	残留溶媒量 (質量%)	カール度 (1/m)
実施例10	80	12
実施例11	80	14
実施例12	80	10

#### 【0072】実施例13

実施例1と同じ予過したドープを用い、裏面から38℃の温度の温水を接触させて温度制御したステンレスベルト上で、A面側からは風速15m/秒の50～90℃の垂直風を当てて3分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、25℃の冷水を接触させて5秒間保持し、80質量%の残留溶媒量で剥離した。剥離後、剥離ロールの後の2本のガイドロールを経た後、下記のロール搬送手段とカール矯正手段にウェブを通した。ロール搬送手段は、ロール間隔が700mmの3組連続の千鳥状に配列したロール群であり、両端カール矯正手段は、ロール間にウェブの搬送方向に平行のノズルを有する多数のパンチ孔を有するパイプをウェブの両端に配したものである。そのパイプは長さが550mm、直径が70mmで多数の孔径が3～10mmのパンチ孔が開いている吹き出し口を有し、孔と孔との間隔は3～10mmでパイプの幅に50mmにわたって開いている。そしてウェブとパイプ吹き出し口の距離を40mmとし、風速20m/秒の90℃の風をウェブの両端50mmに当て加熱した。このロール群をウェブが通り終えたすぐのガイドロール上で、直径50mmの筒3個の先から15℃、10m/秒の風を当てて冷却した。続いて実施例1と同様にテンター乾燥装置及びロール乾燥装置を通して乾燥し、25℃に冷却し巻き取り厚さ80 $\mu$ mのセルローストリアセテートフィルムを得た。結果を表5に示す。

#### 【0073】実施例14

ウェブの両端の加熱するカール矯正手段を500Wの近赤外線線(日本ヒーター(株)社製、HQB型)をウェブから50mmの距離からウェブのB面側に表面が80℃となるように照射したカール矯正手段に変更した以外は実施例13と同様にして厚さ80 $\mu$ mのセルローストリアセテートフィルムを得た。結果を表5に示す。

#### 【0074】比較例8

吹き出し風の温度を40℃に変更し、冷却を行わなかった以外は実施例13と同様に行い、厚さ80 $\mu$ mのセルローストリアセテートフィルムを得た。結果を表5に示す。

#### 【0075】比較例9

ロール間隔を1000mmとした以外は実施例13と同様に行い、厚さ80 $\mu$ mのセルローストリアセテートフィルムを得た。結果を表5に示す。

#### 【0076】

#### 【表5】

	残留溶媒量 (質量%)	両端 カール (1/m)
実施例13	80	18
実施例14	80	18
比較例8	80	32
比較例9	80	36

## 【0077】実施例15

実施例1と同じ汙過したドープを用い、裏面から38℃の温度の温水を接触させて温度制御したステンレスベルト上で、A面側からは風速15m/秒の50～90℃の垂直風を当てて3分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、25℃の冷水を接触させて5秒間保持した後、80質量%の残留溶媒量で剥離した。剥離後、剥離ロールの後に配置されている2本のガイドロールの2本目のロールの両端（ウェブの両端に対応）をニップするような形で幅50mmの塗布ロールを介してグラビア塗布方式でウェブの両端にアセトン/メタノール（質量比70/30）混合有機溶媒を塗布した。なお、塗布したロールの後に、蒸発した有機溶媒を吸い込み排気した。その後3本のロールを60℃の温風で加熱して通した。続いて実施例1と同様にテンター乾燥装置及びロール乾燥装置を通して乾燥し、25℃に冷却し巻き取り厚さ80μmのセルローストリアセテートフィルムを得た。結果を表6に示す。

## 【0078】実施例16

実施例1と同じ汙過したドープを用い、裏面から38℃の温度の温水を接触させて温度制御したステンレスベルト上で、A面側からは風速20m/秒の60～90℃の垂直風を当てて3分間乾燥した後、45質量%の残留溶媒量で剥離した。剥離後、剥離ロールの次のロールの所でロータリーカッターでウェブの両端を端部より50mmの所を裁ち落とし後に、最大ロール間隔が1200mm

mの千鳥状に配置した16本のロール群を60℃で通し、続いてクリップで把持するテンター乾燥装置に導入し、テンター乾燥装置内では、2%程度延伸しながら、90～120℃で加熱し、その後ロール乾燥装置で100～130℃で乾燥し、25℃に冷却し巻き取り80μmの厚さのセルローストリアセテートフィルムを得た。結果を表6に示す。

## 【0079】比較例10

実施例1と同じ汙過したドープを用い、裏面から38℃の温度の温水を接触させて温度制御したステンレスベルト上で、A面側からは風速10m/秒の40～70℃の垂直風を当てて50秒間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、25℃の冷水を接触させて5秒間保持した後、130質量%の残留溶媒量で剥離した。剥離後、剥離ロールの次のロールの所でロータリーカッターでウェブの両端を端より50mmの所を裁ち落とし後に、最大ロール間隔が1200mmの千鳥状に配置した16本のロール群を60℃で通し乾燥した。続いてクリップで把持するテンター乾燥装置に導入し、テンター乾燥装置内では、2%程度延伸しながら、90～120℃で加熱し、その後ロール乾燥装置で100～130℃で乾燥し、25℃に冷却し巻き取り80μmの厚さのセルローストリアセテートフィルムを得た。結果を表6に示す。

## 【0080】

## 【表6】

実施例	残留溶媒量 (質量%)	両端カール (1/m)
実施例15	80	14
実施例16	45	18
比較例10	130	32

【0081】（結果）表1～6でわかるように、本発明は端部及び全面のカールが小さく非常に良好で、また作業性も良好であった。これに対して、比較例は端部及び全面ともカールが大きく、作業性も悪かった。

## 【0082】

【発明の効果】溶液流延製膜装置の、流延部の乾燥条件、また剥離ロールからテンター乾燥装置に導入するまでの間にロール搬送手段のロール間隔や乾燥条件などを効果的に設定することによって高速製膜でも、薄手でも

カールが小さく平なセルロースエステルフィルムを得ることが出来る。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】溶液流延製膜セルロースエステルフィルム製造装置の概略図。

【図2】テンター乾燥装置を有する溶液流延製膜セルロースエステルフィルム製造装置の概略図。

【図3】剥離ロールからテンター乾燥装置に導入するまでの間に、ロール搬送手段及び／またはカール矯正手段

を有する溶液流延製膜装置の概略図。

【図4】ロール間隔を示す図。

【図5】サクシオンアーチ型ロールのロール搬送手段の概略図。

【図6】直径の大きいドラムでウェブを抱いて搬送する搬送手段の概略図。

【符号の説明】

1 ウェブ（ドーパ膜）

2 ダイ

3 金属支持体

4 剥離ロール

5 ロール乾燥装置

9 テンター乾燥装置

10 ロール搬送手段及び／またはカール矯正手段

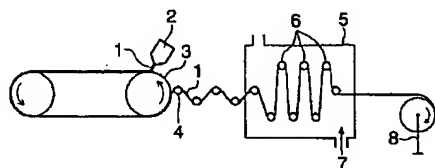
11 カバー

13 サクシオンロール

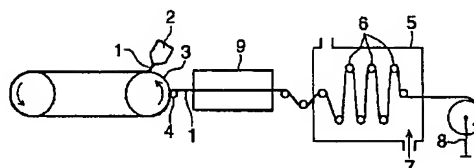
14 減圧チャンバー

16 ドラム

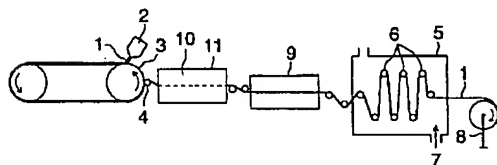
【図1】



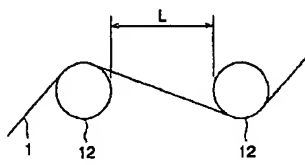
【図2】



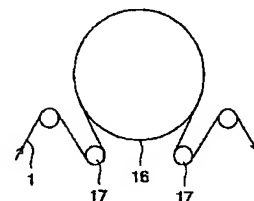
【図3】



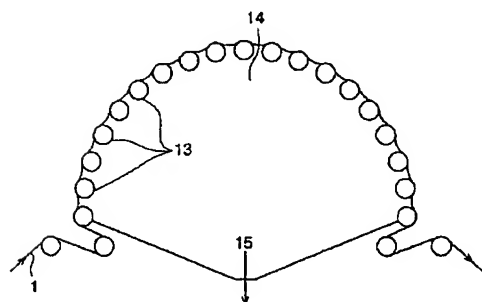
【図4】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

B 29 L 7:00

C 08 L 1:10

識別記号

F I

B 29 L 7:00

C 08 L 1:10

テームド (参考)

Fターム(参考) 2H049 BB13 BB49 BC09 BC22  
2H090 JB03 JD14  
4F071 AA09 AG28 BA02 BB02 BC01  
4F205 AA01 AC05 AG01 AK01 AK04  
AM05 AP05 AR06 AR11 AR12  
GA07 GB02 GC07 GF01 GF24  
GN13 GN16 GN18 GN21 GN24  
GN29 GW06 GW15 GW23 GW31